

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑤ Int. Cl.<sup>2</sup>

C 08 F 10/02  
C 08 F 4/64

③ 日本分類

26(3) B 111.1  
26(3) C 111  
26(3) A 272.12  
13(9) G 421.1

⑨ 日本国特許庁

## 特 許 公 報

⑪ 特 許 出 願 公 告

昭50-30102

⑭ 公告 昭和50年(1975)9月29日

庁内整理番号 6556-45

発明の数 1

(全 5 頁)

1

⑤ ポリエチレンの製造方法

② 特 願 昭 48-353

② 出 願 昭 47(1972)12月22日

公 開 昭 49-86483

④ 昭 49(1974)8月19日

⑦ 発 明 者 松浦一雄

川崎市中原区小杉町2の235

同 黒田信行

横浜市保土ヶ谷区岩井町338

同 三好光治

神奈川県中郡二宮町百合ガ丘2の

23の10

⑦ 出 願 人 日本石油株式会社

東京都港区西新橋1の3の12

⑦ 代 理 人 弁理士 石井先正

### ⑤ 特許請求の範囲

1 不活性エーテル化合物を溶媒として金属マグネシウムとハロゲン化炭化水素とから有機マグネシウム化合物を合成し、ついで  $Ti:Mg$  (モル比) が 3:1 以上になるように該有機マグネシウム化合物のエーテル溶液と一般式  $Ti(OR)_n \times 4-n$  (Rはアルキル、アリル、アリアルおよび/またはアラルキル基、Xはハロゲン原子であり、 $0 < n \leq 4$ ) で表わされるチタン化合物とを 100℃ 以上の温度で反応させて得られる反応生成物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系によりエチレンの単独重合またはエチレンと他の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合を行なうことを特徴とするポリエチレンの製造方法。

### 発明の詳細な説明

本発明は、改良されたエチレン重合用触媒の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は不活性エーテル化合物を溶媒として、金属マグネシウムとハロゲン化炭化水素とから有機マグネシウム化合物を合成し、ついで  $Ti:Mg$  (モル比) が、

3:1 以上になるように一般式  $Ti(OR)_n \times 4-n$  (Rはアルキル、アリル、アリアル、および/またはアラルキル基、Xはハロゲン原子であり、 $0 < n \leq 4$ ) で表わされるチタン化合物と該有機

5 マグネシウム化合物をエーテル化合物および/または該チタン化合物存在下に 100℃ 以上の温度で反応させて得られる反応生成物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒系によりエチレン、またはエチレンと他のオレフィンを重合または共重合する方法に関するものである。

チグラーにより有機金属化合物と遷移金属化合物とからなる触媒系がすぐれたオレフィン重合用の触媒となりうることが発見されて以来(日本特許公告昭 32-1545, 32-1546 他) 数

15 多くの改良されたオレフィン重合用触媒が提案されてきた。  
しかしながらポリオレフィン製造上明らかに触媒活性はできるだけ高いことが望ましく、とくに触媒除去工程が省略できる程度に高活性の触媒の開発が近年強く要求されつつある。上記の改良されたチグラー触媒のほとんどはかかる目的の達成のためにはまだ触媒活性が低く満足できる状態にはなかつた。

有機マグネシウム化合物と遷移金属化合物とからなる触媒系は公知であり、さらにこれに有機アルミニウム化合物を併用した触媒系がかなりの高活性なオレフィン重合用触媒となることも日本特許公告昭 35-495、英国特許第 1030770 号より公知である。しかしながら、上記のいずれの方法においても生成される触媒の活性はまだ十分高いとはいえなかつた。

またベルギー特許第 744,470 号では炭素数 8~12 程度の比較的長いアルキル基を有する有機マグネシウム化合物と四塩化チタンとを比較的低温で反応させて得られる触媒がオレフィンの重合に高活性を示すことを記載している。しかしながら一般に長いアルキル基を有する有機マグネシ

3

4

ウム化合物はより高価でもあり、また、有機マグネシウム化合物と四塩化チタンとの反応は発熱的に反応するので、これを低温で行なうことは経済的に有利とはいえない。

しかるに本発明者らは通常グリニヤ化合物と称されている有機マグネシウム化合物を一成分として含む触媒系の合成法について鋭意研究の結果、エーテル化合物の存在下で  $Ti:Mg$  (モル比) が 3:1 より過剰の  $Ti(OR)_n \times 4-n$  とグリニヤ化合物を 100℃ 以上の加熱下に反応させて得られる固体の反応生成物が有機アルミニウム化合物と組み合わせて用いるときすぐれたオレフィンの重合触媒となることを見出したものである。本発明の方法によれば、エーテル化合物を溶媒として、金属マグネシウムとハロゲン化アルキル (またはアリル、アリアル) とを反応させ、常法にしたがい極めて容易に合成されたグリニヤ化合物をそのまま使用することができ、かつグリニヤ化合物はエーテル化合物の存在下では高濃度の溶液として容易に合成可能であるが、このようにして合成したグリニヤ試薬を何ら支障なく使用することができることが特徴である。

すでに述べたように、本発明においては、 $Ti(OR)_n \times 4-n$  とグリニヤ化合物の反応をエーテル化合物の存在下で実施することを必須とするが、このとき、グリニヤ化合物のエーテル溶液中の濃度には特に制限はない。しかしながら、余りに低濃度の溶液を用いることは経済的でないので支障のない限りなるべく高濃度の溶液を用いるほうが有利である。

また、本発明の方法では、グリニヤ化合物のマグネシウム原子に結合した炭化水素残基は広く選ぶことができるが、とくに、一般にグリニヤ化合物の合成において容易に合成可能な炭素数 1~8 程度の低級炭化水素残基を有するグリニヤ化合物でも十分効果的に用いることができ、さらに好ましくは炭素数 1~4 の低級アルキル基を有するグリニヤ化合物でも好ましく用いることができることが特徴である。かかる低級アルキル基を有するグリニヤ化合物は一般にきわめて低廉であり、かつ高収率で合成可能でもあるので、これらの化合物を使用可能であることは経済的にきわめて有利である。さらに、前記の英国特許第 1030770 号およびベルギー特許第 744470 号において

も、有機マグネシウム化合物と四塩化チタンとの反応はエーテルの不存在下で行なうことを提案しており、とくに過剰のエーテル化合物の存在は好ましくないとしている。しかるに、本発明の方法によればエーテルを溶媒として合成した有機マグネシウム化合物でもそのままの形で用いることができるためにきわめて有利である。

すなわち、本発明の方法によれば従来より、有効でないとされていた方法できわめて容易に十分高活性な分散性のよい触媒が合成できたことは驚くべきことといわねばならない。

本発明に用いられるグリニヤ化合物は上記の如く容易に合成できるが、ハロゲン化アルキル (またはアリル、アリアル) と金属マグネシウムとの反応を促進するためヨウ素などの活性化剤を加える場合もある。グリニヤ化合物と  $Ti(OR)_n \times 4-n$  との反応は  $Ti:Mg$  (モル比) を 3:1 以上とすることが必要であり、さらに好ましくは 5:1 ないし 100:1 にすることが望ましい。モル比が 3:1 以下では後記比較例で示したように活性がかなり悪く良好な結果は得られない。グリニヤ化合物と、 $Ti(OR)_n \times 4-n$  との反応における両化合物の添加順序には特に制限はなく、グリニヤ化合物に対して  $Ti(OR)_n \times 4-n$  を加えても、また  $Ti(OR)_n \times 4-n$  に対してグリニヤ化合物を加えてもよい。また、反応温度は 100℃ 以上好ましくは 130℃ ないし 300℃ である。室温程度の温度では反応物は小塊状ないし大塊状の黒褐色固体となり、これをそのまま触媒成分として用いても良好な結果は得られないが、これを加熱することにより高活性の微粒状の分散性のよい固体触媒が生成する。ただし、加熱下に両者を反応させたときも、 $Ti:Mg$  (モル比) が 3:1 以下の  $Ti(OR)_n \times 4-n$  量が少ない場合には反応物は小塊状であり微分散しにくいので重合触媒として使用するのに不適當である。本発明の方法におけるグリニヤ化合物と  $Ti(OR)_n \times 4-n$  との反応は無溶媒下で行なつてもよいがグリニヤ化合物を合成したときと同じエーテル化合物の存在下で行なうのが便利である。反応終了後、未反応の

$Ti(OR)_n \times 4-n$  エーテル化合物等はそのまま蒸留によつて留去するか、また濾過して除去するかまたはペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の不活性炭化水素を加えて沈澱を沈降させたのち、液相を

5

分離し、かかる操作を数回くり返すことにより洗浄して用いることができる。いずれの方法を用いても遊離の  $Ti(OR)_n \times 4 - n$  は分離除去することが望ましい。得られた微粒子状固体触媒はそのまま、または、さらに磨砕したのち使用することができる。

本発明で使用可能のグリニヤ化合物としては、一般式  $R_1MgX \cdot OR_2R_3$  (ここでXはハロゲン原子、 $R_1$ は炭素数1~8のアルキル、アリールまたはアラルキル基、 $R_2R_3$ は炭素数1~8のアルキル、アリール、アリールまたはアラルキル基であり、 $R_2$ と $R_3$ は同一でもまた異なつてもよい) で表わされる有機マグネシウム化合物であり  $RMgX$  に対するエーテルの配位数は通常は2であるが、条件によつて変化しうる。グリニヤ化合物の構造は非常に複雑であり確定されていないがここでは、エーテル化合物の存在で合成されたものはすべて含むものとする。その代表的なものとしてはメチルマグネシウムクロリド、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムアイオダイド、エチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムアイオダイド、*n*-プロピルマグネシウムクロリド、*n*-プロピルマグネシウムブロミド、*n*-プロピルマグネシウムアイオダイド、*n*-ブチルマグネシウムクロリド、*n*-ブチルマグネシウムブロミド、*n*-ブチルマグネシウムアイオダイド、イソブチルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムブロミド、イソブチルマグネシウムアイオダイド、ヘキシルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムブロミド、ヘキシルマグネシウムアイオダイド、オクチルマグネシウムクロリド、オクチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド等の化合物のエーテル錯合体をあげることができる。グリニヤ化合物と錯合体をつくつているエーテル化合物としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジアリルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテルをあげることができる。これらのエーテルはグリニヤ化合物合成のさいの溶媒としても使用できる。

本発明に使用される一般式  $Ti(OR)_n \times 4 - n$  で

6

表わされるハロゲン化チタンアルコキシドは四ハロゲン化チタン  $TiX_4$  と所望の反応比のアルコール類またはフェノール類とを混合加熱するだけで極めて容易に合成できるものであり、たとえば、チタンモノメトキシトリクロリド、チタンジメトキシジクロリド、チタントリメトキシモノクロリド、チタンテトラメトキシド、チタンモノエトキシトリプロミド、チタンモノエトキシトリクロリド、チタンジエトキシジクロリド、チタントリエトキシモノクロリド、チタンテトラエトキシド、チタンジエトキシジプロミド、チタンモノブトキシトリクロリド、チタンジブトキシジクロリド、チタントリブトキシモノクロリド、チタンテトラブトキシド、チタンジブトキシジプロミド、チタンモノエトキシモノブトキシジクロリド、チタンジエトキシジブトキシド、チタンモノベントキシトリクロリド、チタンモノフェノキシトリクロリド、チタンジフェノキシジクロリド、チタントリフェノキシモノクロリド、チタンテトラフェノキシド、チタンジブフェノキシジプロミド、チタンモノエトキシモノフェノキシジクロリド等が挙げられる。

本発明の方法では、上記のようにグリニヤ化合物と  $Ti(OR)_n \times 4 - n$  との反応生成物をさらに有機金属化合物と組み合わせて用いるが、このときの有機金属化合物としては通常チーグラー触媒の有機金属化合物として用いる周期律表第I~III族の有機金属化合物を用いることができるがとくに有機アルミニウム化合物が最適である。有機アルミニウム化合物としてはチーグラー触媒の成分として知られている一般式  $R_3Al$ ,  $R_2Al-X$ ,  $RAlex_2$ ,  $R_2AlOR$ ,  $RAlex(OR)X$ 、および、 $R_3Al_2X_3$  の有機アルミニウム化合物(ただし、Rはアルキル基またはアリール基、Xはハロゲン原子を示す)であり、代表的なものとしてはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、およびこれらの混合物等があげられる。これらの有機金属化合物は前記のグリニヤ化合物と  $Ti(OR)_n \times 4 - n$  との反応生成物に対して0.1~1000モル倍使用することができる。

本発明の触媒を使用してのオレフィンの重合反

7

応は通常のチーグラー型触媒によるオレフィン重合反応と同様に行なわれる。すなわち、反応はすべて実質的に酸素、水などを絶つた状態で気相もしくは適当な不活性溶剤中での懸濁あるいは溶液状態で行なわれる。溶媒または分散剤として炭素数3~20程度の不活性炭化水素を用いることができ、たとえばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、n-パラフィンなどをあげることができる。オレフィンの重合条件は温度は20ないし300℃、好ましくは50ないし200℃であり、圧力は常圧ないし100Kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは2ないし60Kg/cm<sup>2</sup>である。分子量の調節は重合温度、触媒のモル比などの重合条件を変えることによつてもある程度調節できるが重合系中に水素を添加することにより効果的に行なわれる。

本発明による触媒はチグラー触媒で重合できるすべてのオレフィンを重合させることができるが、とくにエチレンの重合において効果的に使用できる。もちろん、エチレンとプロピレン、エチレンと1-ブテンなど、エチレンと他のαオレフィン類との共重合にも好適に使用される。

次に実施例をあげて本発明の内容をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### a) 触媒の製造

500mlの攪拌機付のフラスコを窒素置換しTiCl<sub>2</sub>(oEt)<sub>2</sub> 9.4g (0.045モル)をとり、これにEtMgBrのジエチルエーテル溶液(3モル/l) 30ml (0.09モル)を滴下ロートにより30分間で滴下した。(Ti:Mg(モル比)は5:1)。最初に黒色の小塊状のものが生成するがこれを130℃で3時間反応させたところ小塊は消失し、全体が紫色の微粒子となつた。生成物の分散性はきわめて良好であつた。ついで大量のヘキサンを加えて分散している微粒子を沈澱させた。上澄液をデカンテーションにより除去し新しくヘキサンを加え微粒子状固体を洗浄した。かかる操作を遊離のTi化合物がなくなるまでくり返したのち、ヘキサンを留去して紫色の微粒子状の固体を得た。

b) 2lのステンレス製誘導攪拌機付オートクレーブを窒素置換し、ヘキサン1,000mlを入れ、トリエチルアルミニウム5ミリモル、およ

8

び前記の紫色固体14.6mgを加え攪拌しながら90℃に昇温した。ヘキサンの蒸気圧で系は、2Kg/cm<sup>2</sup>になるが水素を全圧が4.4Kg/cm<sup>2</sup>になるまで張り込み、ついでエチレンを全圧が、10Kg/cm<sup>2</sup>になるまで張り込んで重合を開始した。全圧が10Kg/cm<sup>2</sup>になるようにエチレンを連続的に導入し10分間重合した。重合終了後重合体スラリーをビーカーに移し、ヘキサンを減圧除去し、メルトインデックス0.21の白色ポリエチレン198gを得た。触媒活性は11.500gポリエチレン/g Ti·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧、1.451gポリエチレン/g 固体·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧でありきわめて高活性であつた。

#### 比較例 1

15 実施例1においてTiCl<sub>2</sub>(oEt)<sub>2</sub>とEtMgBrのジエチルエーテル溶液との反応を25℃で行なうことを除いては実施例1と同様の方法で触媒を合成したが、生成した触媒は小塊状の固体を多く含んだ黒色のもので130℃で反応させたものと明らかに異なつていた。これを250mg用いて実施例1と同様に30分間重合を行なつたが活性は900gポリエチレン/g Ti·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧、102gポリエチレン/g 固体·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>であり実施例1に比較して著しく劣つていた。

#### 比較例 2

実施例1においてTiCl<sub>2</sub>(oEt)<sub>2</sub>とEtMgBrのジエチルエーテル溶液との反応をTi:Mg(モル比)が2:1の条件で反応させることを除いては実施例1と同様の方法で触媒を合成したが、生成物は小塊状の黒色固体を多く含んでおりこれを用いて重合したがきわめて低活性であつた。

#### 実施例 2

TiCl<sub>2</sub>(oEt)<sub>2</sub>のかわりにTiCl<sub>2</sub>(O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 13.7g (0.045モル)を使うことを除いては実施例1と同様の操作で触媒を合成した。得られた触媒を71mg用いた以外は実施例1と同様の方法で10分間重合を行ない、メルトインデックス0.19の白色ポリエチレン124gを得た。触媒活性は15.400gポリエチレン/g Ti·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧、1.870gポリエチレン/g 固体·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧であり活性は著しく高かつた。

#### 実施例 3

TiCl<sub>2</sub>(oEt)<sub>2</sub>のかわりにTiCl<sub>3</sub>(On-Bu) 20.4g (0.09モル)を使うことを除いては実施

例1と同様の操作で触媒を合成した。得られた触媒を143mg用いた以外は実施例1と同様の方法で10分間重合を行ないメルトインデックス0.09の白色ポリエチレン166gを得た。触媒活性は10,500gポリエチレン/gTi·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧、1,240gポリエチレン/g固体·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧であり、きわめて高活性であつた。

#### 実施例 4

EtMgBrのかわりにBuMgClを使うことを除いては実施例1と同様の操作で触媒を合成した。得られた触媒を156mg用いた以外は実施例1と同様の方法で10分間重合を行ない、メルトインデックス0.14の白色ポリエチレン197gを得た。触媒活性は9650gポリエチレン/gTi·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧、1,350gポリエチレン/g固体·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧であり、活性は著しく高かつた。

#### 実施例 5

実施例1で合成した触媒96mg、トリエチルアルミニウム5ミリモル、およびヘキサン1,000mlを使用し、水素を1.5Kg/cm<sup>2</sup>まで圧入してからプロピレンを2モル%含有するエチレン-プロピレン混合ガスを80℃で供給しオートクレーブの圧力を7Kg/cm<sup>2</sup>に保持するようにして15分間重合を行なつた。その結果120gの白色のエチレン-プロピレン共重合体を得た。生成物は赤外スペクトルにより共重合体であることを確認した。触媒活性は7650gポリマー/gTi·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧、890gポリマー/g固体·hr·C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>圧であつた。

#### 15 ⑤引用文献

特公 昭46-8768